

REC'D 03 SEP 1999
WIPO PCT

PCT/JP 99/03234

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

16.06.99
EU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 8 年 6 月 1 8 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 1 7 1 5 2 7 号

出 願 人
Applicant (s):

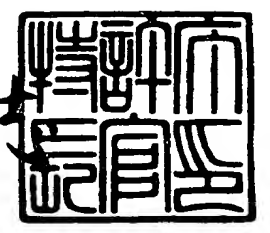
三洋電機株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1 9 9 9 年 8 月 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 5 4 9 7 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA0981201

【提出日】 平成10年 6月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/36

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内

【氏名】 井本 輝彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内

【氏名】 尾内 倍太

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内

【氏名】 加藤 菊子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内

【氏名】 東山 信幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内

【氏名】 木本 衛

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 藤谷 伸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 西尾 晃治

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 高野 泰明

【代理人】

【識別番号】 100076794

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 耕二

【連絡先】 03-5684-3268 知的財産部駐在

【選任した代理人】

【識別番号】 100107906

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702954

特平 10-171527

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びその製造方法、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 CaCu_5 型結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ [式中 M はアルミニウム (Al)、銅 (Cu) から選ばれた少なくとも一種の元素、x はニッケル (Ni) の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、y はコバルト (Co) の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、z はマンガン (Mn) の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ であり、且つ前記 x、y、z の合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$] で表されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、

前記水素吸蔵合金は、その表面から 80nm までであって焼結によって形成された表面領域と、その表面領域に被覆されたバルク領域から構成され、前記表面領域における Ni、Co、Mn 原子の存在比率の和を a とし、前記バルク領域における Ni、Co、Mn 原子の存在比率の和を b とした場合、 $a/b \geq 1.2$ となる関係を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項 2】 前記請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を、導電性芯体に充填したことを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極。

【請求項 3】 CaCu_5 型結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ [式中 M はアルミニウム (Al)、銅 (Cu) から選ばれた少なくとも一種の元素、x はニッケル (Ni) の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、y はコバルト (Co) の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、z はマンガン (Mn) の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ であり、且つ前記 x、y、z の合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$] で表される合金粒子を準備する第 1 ステップと、

前記第 1 ステップで準備された前記合金粒子を、酸性溶液中で処理を行う第 2 ステップと、

前記第 2 ステップ後の合金粒子を、水素雰囲気中で、合金粒子の融点以下の温度で熱処理し焼結を行う第 3 ステップを有し、

この第 3 ステップにより、水素吸蔵合金とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法であって、

前記水素吸蔵合金は、その表面から80nmまでであって焼結によって形成された表面領域と、その表面領域に被覆されたバルク領域から構成され、前記表面領域におけるNi、Co、Mn原子の存在比率の和をaとし、前記バルク領域におけるNi、Co、Mn原子の存在比率の和をbとした場合、 $a/b \geq 1.2$ となる関係を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】 前記第2ステップにおいて、酸性溶液には、ニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を、前記合金粒子の重量に対して0.3～5.0重量%添加することを特徴とする請求項3記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項5】 前記第2ステップにおいて、酸性溶液が $\text{pH}=0.7\sim 2.0$ であることを特徴とする請求項3記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項6】 前記第1ステップが、ガスアトマイズ法であることを特徴とする請求項3記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項7】 前記請求項1記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を、導電性芯体に充填することを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ蓄電池用の負極材料として使用されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に係わり、詳しくは初期放電容量が大きく、しかも高率放電容量に優れる水素吸蔵合金電極を得ることを目的とした電極材料たる水素吸蔵合金粉末の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて2倍以上の高容量で、且つ、環境適合性にも優れたニッケル・水素蓄電池が、次世代のアルカリ蓄電池として注目されている。そして、各種ポータブル機器の普及を背景として、このニッケル・水素蓄電池は更なる高性能化が期待されている。

【0003】

ニッケル・水素蓄電池の負極に使用する水素吸蔵合金は、一般に自然酸化等によってその表面に酸化物等の被膜が形成されており、このような水素吸蔵合金を用いて水素吸蔵合金を作製し、この水素吸蔵合金電極をニッケル・水素蓄電池の負極に使用した場合には、その初期における水素吸蔵合金の活性度が低く、初期における電池容量が低くなる等の問題があった。

【0004】

このため、近年において、特開平5-225975号公報に示されるように、水素吸蔵合金を塩酸等の酸性溶液中に浸漬して、水素吸蔵合金の表面における酸化被膜を除去する方法が提案されている。

【0005】

ここで、水素吸蔵合金を酸性溶液中に浸漬して、この水素吸蔵合金の表面における酸化被膜等を除去した場合、水素吸蔵合金の表面に活性な金属ニッケル (Ni)、金属コバルト (Co) 等の部位が出現する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、この表面における活性な部位が再度酸化されたりして、水素吸蔵合金の初期活性度が十分に向上されず、依然として初期放電容量が低くなってしまうという問題がある。

【0007】

また、上記の方法で酸化被膜を除去することにより、表面に活性な金属Ni、Co等の部位が出現し、合金粉末同士の電気化学的な接触抵抗が低減するため、高率放電容量は若干向上するが、水素吸蔵合金粒子同士の接触抵抗は依然として大きく、大幅な改善までには至っていない。

【0008】

本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、ニッケル・水素蓄電池に使用される、初期放電容量及び高率放電容量の向上を両立させた、水素吸蔵合金電極に使用されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、 CaCu_5 型結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ [式中Mはアルミニウム (Al)、銅 (Cu) から選ばれた少なくとも一種の元素、xはニッケル (Ni) の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルト (Co) の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガン (Mn) の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ であり、且つ前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$] で表されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金であって、前記水素吸蔵合金は、その表面から80nmまでであって焼結によって形成された表面領域と、その表面領域に被覆されたバルク領域から構成され、前記表面領域におけるNi、Co、Mn原子の存在比率 (atm%) の和をaとし、前記バルク領域におけるNi、Co、Mn原子の存在比率 (atm%) の和をbとした場合、 $a/b \geq 1.2$ となる関係を有することを特徴とする。

【0010】

また、本発明のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極は、このアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を、導電性芯体に充填したことを特徴とする。

【0011】

そして、本発明でのアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法は、 CaCu_5 型結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ [式中MはAl、Cuから選ばれた少なくとも一種の元素、xはNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ であり、且つ前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$] で表される合金粒子を準備する第1ステップと、この第1ステップで準備された前記合金粒子を、酸性溶液で処理を行う第2ステップと、この第2ステップ後の合金粒子を、水素雰囲気中で、合金粒子の融点以下の温度で熱処理し焼結を行う第3ステップを有し、この第3ステップにより、水素吸蔵合金とされる製造方法であって、前記水素吸蔵合金は、その表面から80nmまでであって焼結によって形成された表面領域と、その表面領域に被覆されたバルク領域から構成され、前記表面領域におけるNi、Co、Mn原子の存在比率 (atm%) の和をaとし、前記バルク領域におけるNi、Co、Mn原子の存在比率 (atm%) の和をbとした場合、 $a/b \geq 1.2$ となる関係を有することを特徴とする。

【0012】

上記第2ステップにおいて、酸性溶液には、ニッケル化合物、コバルト化合物の少なくとも一種以上を、前記合金粒子の重量に対して0.3～5.0重量%添加することを特徴とする。

【0013】

また、前記第2ステップにおいて、酸性溶液が $\text{pH}=0.7\sim 2.0$ であることを特徴とする。更に、第1ステップが、ガスアトマイズ法であることを特徴とする。

【0014】

更に、本発明のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極の製造方法は、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を、導電性芯体に充填することを特徴とする。

【0015】

本発明における第2ステップにおいて、ニッケル化合物、コバルト化合物を添加した酸性溶液で処理されるので、酸化物が除去されるとともに、添加したニッケル化合物、コバルト化合物が溶液中で還元され、合金粒子の表面に金属Ni、Coとして析出する。

【0016】

ここで、第2ステップで使用する酸性水溶液としては、塩酸、硝酸、リン酸が例示される。

【0017】

また、酸性溶液中に添加するニッケル化合物、コバルト化合物としては塩化ニッケル (NiCl_2)、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、塩化コバルト (CoCl_2)、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) が例示される。

【0018】

本発明において、合金表面から80nmの領域を表面領域とし、この領域に囲まれる内部をバルク領域としているが、80nm近傍で区別される理由は次のとおりである。即ち、本発明の第2のステップ及び第3のステップで、組成に関して影響が現れるのが、本発明者らの実験によれば表面から80nm以下の領域であり、組成変化を生じないのがこの内側のバルク領域である。従って、この変化の度合いを定

量化し、電池特性の向上を狙うことに基づく。

【0019】

更に、合金組成を CaCu_5 型結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ [式中Mはアルミニウム (Al)、銅 (Cu) から選ばれた少なくとも一種の元素、xはニッケル (Ni) の組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、yはコバルト (Co) の組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、zはマンガン (Mn) の組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ であり、且つ前記x、y、zの合計値が $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$] であらわされるとしているのは、この組成範囲内の水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池に使用すると、電解液中での腐食が抑えられ、水素吸蔵量の増大が狙える。従って、本発明ではこの組成範囲のものとしている。

【0020】

そして、これらの化合物の添加量を合金粒子に対して0.3~5.0重量%とするのは、0.3重量%より少ないと析出するNi、Co量が少なく、5.0重量%より多いと析出するNi、Co量が過剰になり、合金粒子が酸化されやすくなるからである。

【0021】

更に、第2ステップにおいて、酸性水溶液の好適な初期pHは、0.7~2.0の範囲である。pHが0.7より低くなると、合金粒子の酸化が急激に生じ、水素吸蔵合金の内部まで溶解されてしまうからであり、pHが2.0より高くなると合金粒子上の酸化物の被膜が十分に除去されないからである。

【0022】

次に、第3ステップでは、水素雰囲気中において融点以下で焼結させることにより、合金塊の表面の酸化物を還元するとともに偏析し易いマンガン (Mn) を表面へ融離させることができる。このMnは第2ステップで生成した表面の金属Ni、Coの再酸化を防止する効果があるとともに、電極使用時には、電解液中で次第に溶解するため、合金表面の活性を損なうことはない。また、第3ステップでは、第2ステップで生成した表面の金属Ni、Coが隣接する合金粒子のNi、Coと融着するため、合金粒子同士の接触抵抗が低減される。

【0023】

本発明で使用される特定組成を有する合金粒子の融点は、例えば1100℃~1300

℃、詳しくは1180℃～1250℃の範囲のものが使用される。

【0024】

上述のようにして、図1に示すような構造を有する本発明に係る水素吸蔵合金を得る。図1は、本発明の水素吸蔵合金の状態を模式的に表わした説明図である。図1に示すとおり、水素吸蔵合金1は合金粒子2の焼結による集合体であり、その表面から80nmまでの領域を表面領域3と呼び、この表面領域3に被覆されたバルク領域4と呼ぶ。表面領域3におけるニッケル原子5、コバルト原子6、マンガン原子7の存在比率(atm%)の和aと、バルク領域4におけるニッケル原子5'、コバルト原子6'、マンガン原子7'の存在比率(atm%)の和bの比 a/b は、 $a/b \geq 1.2$ となる関係を有している。そして、この水素吸蔵合金1を電極に用いてニッケル・水素蓄電池を作製すると、初期放電容量の向上と高率放電特性の向上を両立することができる。

【0025】

これらの効果は、アルゴン雰囲気のアーク炉で作製、粉碎した合金粒子は言うまでもなく、ガスアトマイズ法やロール急冷法等により作製した合金粒子であっても同様に期待できる。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例を公知の比較例とともに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0027】

《実験1》

この実験1では、アルカリ蓄電池に使用される水素吸蔵合金において、表面領域でのニッケル原子、コバルト原子及びマンガン原子の存在比率(atm%)の和aを求めると共に、各水素吸蔵合金の内部のバルク領域におけるニッケル原子、コバルト原子及びマンガン原子の存在比率(atm%)の和bを求めた。そして、 a/b を算出し、電池特性との関係について検討した。

【0028】

以下に、合金粒子の作製、各試料の準備、アルカリ蓄電池の組立、特性の評価条件、詳細な結果という順序で、説明する。

【0029】

[$\text{MmNi}_{3.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.4}$ 合金粒子の作製]

出発材料としてMm（ミッシュメタルMmは希土類元素の混合物であって、La：25重量%、Ce：50重量%、Pr：7重量%、Nd：18重量%）、Ni、Co、Mn、Al（各元素材料は純度99.9%の金属単体を使用）を、モル比1.0：3.1：0.9：0.6：0.4の割合で混合し、アルゴン雰囲気のアーク溶解炉で溶解させた後、自然放冷して、組成式 $\text{MmNi}_{3.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.4}$ で表される合金塊を作製した。この合金塊であるインゴットを空气中で機械的に粉碎し、平均粒径 $80\mu\text{m}$ に調整し、合金粒子とした。

【0030】

[試料A1～A10、試料X]

上記合金粒子を用い、ニッケル化合物である塩化ニッケル (NiCl_2) をそれぞれ0重量%（無添加）～10.0重量%含有させ、 $\text{pH}=1.0$ に調製した塩酸水溶液中で30分間浸漬、攪拌処理し、吸引濾過後、水洗乾燥した。その後、水素雰囲気下で 600°C で6時間、焼結して水素吸蔵合金を得、試料A1～試料A10とした。尚、この合金粒子の融点は 1200°C である。

【0031】

一方、比較例として、上記で作製した合金粒子を特開平5-225975号公報に示されるように、0.5規定 ($\text{pH}=0.3$) に調製した塩酸水溶液からなる 25°C に保った処理液中で、前記合金粒子を30分間浸漬攪拌し、吸引濾過後水洗乾燥した。その後、水素雰囲気下で 600°C で6時間、焼結して水素吸蔵合金を得、比較試料Xとした。

【0032】

[電池の組立]

上記で作製した各水素吸蔵合金100重量部と、結着剤としてのPEO（ポリエチレンオキサイド）5重量%の水溶液20重量部とを混合して、ペーストを調整し、このペーストをニッケル鍍金を施したパンチングメタルからなる導電性芯体の両面

に塗着（充填）し、室温で乾燥した後、所定の寸法に切断して、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金電極を作製した。

【0033】

この水素吸蔵合金電極を負極に使用して、AAサイズの正極支配型のアルカリ蓄電池（電池容量1000mAh）を作製した。正極として、従来公知の焼結式ニッケル極を、セパレータとして耐アルカリ性の不織布を、また、電解液として30重量%水酸化カリウム水溶液をそれぞれ使用した。

【0034】

図2は、組み立てたアルカリ蓄電池の模式断面図であり、正極11及び負極12、セパレータ13、正極リード14、負極リード15、正極外部端子16、負極缶17、封口蓋18などからなる。

【0035】

上記正極11及び負極12は、セパレータ13を介して渦巻き状に巻取られた状態で負極缶17内に收容されており、正極11は正極リード14を介して封口蓋18に、又負極12は負極リード15を介して、負極缶17に接続されている。負極缶17と封口蓋18との接合部には絶縁性のパッキング20が装着されて電池の密閉化がなされている。正極外部端子16と封口蓋18との間には、コイルスプリング19が設けられ、電池内圧が異常に上昇した時に圧縮されて電池内部のガスを大気中に放出し得るようになっている。

【0036】

〔特性の評価条件〕

各電池の初期放電容量を求める。この時の条件は、各電池を常温にて、電流値0.2Cで6時間充電した後、電流0.2Cで1.0Vまで放電して、1サイクル目の放電容量（mAh）を実測し、初期放電容量とした。

【0037】

また、各電池の高率放電容量を求める。この時の条件は、各電池を常温にて、電流値0.2Cで6時間充電後、電流値6.0Cで1.0Vまで放電し、その容量（mAh）を測定し、高率放電容量とした。

【0038】

〔詳細な結果〕

水素吸蔵合金の試料A1～試料A10及び比各試料Xの表面から80nmの深さまでの各原子の存在比率及び内部のバルク領域の各原子の存在比率を走査透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分析計を用いて測定した。

【0039】

ここで各原子の組成比率とは、測定した部分において、走査透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分析計により、検出された全金属原子の総数に対する各原子の存在数の比を求めたものであり、atm%の単位で示される。

【0040】

この方法により、表面領域のニッケル原子、コバルト原子、マンガン原子の存在比率及びこれらの和aを求め、また、バルク領域におけるニッケル原子、コバルト原子、マンガン原子の存在比率及びこれらの和であるbを求めて、 a/b を算出した。

【0041】

具体的には、例えば試料A1では、表面領域において、ニッケル原子の存在比率は70.7atm%、コバルト原子の存在比率は16.7atm%、マンガン原子の存在比率は4.6atm%であり、その和aは92.0atm%である。

【0042】

一方、バルク領域において、ニッケル原子の存在比率は51.7atm%、コバルト原子の存在比率は15.1atm%、マンガン原子の存在比率は9.9atm%であり、その和bは76.7atm%である。従って、 $a/b=1.20$ となる。

【0043】

表1に、試料A1～試料A10及び比較試料Xを使用した各電池の初期放電容量の測定結果、高率放電容量の測定結果、組成比 a/b の分析結果を示す。

【0044】

【表1】

| 試料 No. | NiCl ₂ 添加量 | 組成比 a / b | 初期放電 容量 (mAh) | 高率放電 容量 (mAh) |
|-----------|--------------------------|--------------|------------------|------------------|
| A1 | 0.0 | 1.20 | 730 | 730 |
| A2 | 0.3 | 1.21 | 810 | 800 |
| A3 | 0.5 | 1.22 | 820 | 815 |
| A4 | 0.7 | 1.23 | 830 | 830 |
| A5 | 1.0 | 1.24 | 830 | 835 |
| A6 | 2.0 | 1.26 | 840 | 835 |
| A7 | 3.0 | 1.27 | 840 | 840 |
| A8 | 5.0 | 1.28 | 820 | 835 |
| A9 | 7.0 | 1.29 | 780 | 775 |
| A10 | 10.0 | 1.29 | 770 | 760 |
| X | 0.0 | 1.14 | 670 | 690 |

【0045】

ニッケル化合物であるNiCl₂が無添加、若しくは10.0重量%以下で添加した塩酸水溶液中で処理を行った後焼結した本発明に関する試料A1～試料A10では、合金表面から80nmまでのニッケル原子、コバルト原子、マンガン原子の存在比率の和aとバルク領域におけるそれら原子の組成比率の和bの比、即ちa / bは、いずれもa / b ≥ 1.2となっている。

【0046】

また、比較試料Xと試料A1におけるa / bを比較すると、比較試料Xでは1.14であって試料A1では1.20であることから、焼結によりa / bが増大し、Mnが表面に融離していることがわかる。

【0047】

更にa / b ≥ 1.2となる試料A1～試料A10を用いた電池では、何れも初期放電容量、高率放電容量が、比較試料Xよりも大きい値となっている。

【0048】

特に、 NiCl_2 添加量が0.3重量%～5.0重量%である試料A2～試料A8を用いた各電池では、初期放電容量が810mAhから840mAh、高率放電容量も800mAhから840mAhと高い値を示した。従って、 NiCl_2 の添加量として、特に0.3重量%～5.0重量%の範囲が好ましいことがわかる。

【0049】

この実験1では、水素吸蔵合金の作製工程であるステップ2において、酸性水溶液として塩酸水溶液を使用した。尚、硝酸、リン酸であっても同様の傾向が観察される。また、ニッケル化合物として塩化ニッケル (NiCl_2) を用いたが、他のニッケル化合物である水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) や、コバルト化合物である塩化コバルト (CoCl_2)、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) などを用いても、同様の添加量の傾向が観察される。

【0050】

《実験2》

この実験2では、水素吸蔵合金を作製する第2ステップで酸性溶液に添加するニッケル化合物の添加量を変化させ、電池特性との関係について検討した。尚、ニッケル化合物としては、塩化ニッケル (NiCl_2) を用いている。

【0051】

先ず、上記実験1で準備した合金粒子を、 NiCl_2 を3.0重量%含有させ $\text{pH}=0.3$ ～3.0に調製した塩酸水溶液中で30分間浸漬、攪拌し、吸引濾過後、水洗乾燥した。その後、水素雰囲気下において600℃で6時間焼結して水素吸蔵合金とし、試料B1～試料B6を準備した。そして、上記実験1と同様にして、試料B1～試料B6を用いて6種類の電池を作製した。

【0052】

表2に、試料B1～試料B6を使用した各電池の初期放電容量の測定結果、高率放電容量の測定結果、存在比率 a / b の分析結果を示す。尚、電池の作製条件、容量の測定条件は、上述の実験1と同じである。

【0053】

【表 2】

| 試料 No. | 酸性溶液 pH | 組成比 a / b | 初期放電 容量 (mAh) | 高率放電 容量 (mAh) |
|-----------|------------|--------------|------------------|------------------|
| B 1 | 0.3 | 1.20 | 770 | 780 |
| B 2 | 0.5 | 1.22 | 790 | 795 |
| B 3 | 0.7 | 1.25 | 830 | 840 |
| B 4 | 1.0 | 1.27 | 840 | 840 |
| B 5 | 2.0 | 1.25 | 830 | 835 |
| B 6 | 3.0 | 1.20 | 790 | 795 |

【0054】

この結果より、本発明に係る試料B1～試料B6を用いた電池では、合金表面から80nmまでの表面領域におけるニッケル原子、コバルト原子、マンガン原子の存在比率の和 a と、バルク領域におけるそれら原子の存在比率の和 b の比 a/b は、いずれも $a/b \geq 1.2$ となっている。

【0055】

また、 $pH=1.0$ の時（試料B4）、 a/b は最大となった。この原因として、 pH が低いと急激に酸化及び溶解するため、表面領域のNi、Co量は少なくなる、一方、 pH が高いと酸化被膜が十分に除去されないため、表面領域のNi、Co量が少なくなることにより起因すると考えられる。

【0056】

そして、 $pH=0.7 \sim 2.0$ で処理した試料B3～試料B5を使用した電池では、初期放電容量は830mAhから840mAh、高率放電容量も835mAhから840mAhの高い容量を示した。従って、酸性溶液の pH として、特に0.7～2.0が好ましいことがわかる。

【0057】

尚、この実験2では、水素吸蔵合金の作製工程であるステップ2において、酸性水溶液として塩酸水溶液を使用した。が、硝酸、リン酸を用いた場合であっても同様の傾向が観察される。また、ニッケル化合物として塩化ニッケル ($NiCl_2$)

を用いたが、他のニッケル化合物である水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) や、コバルト化合物である塩化コバルト (CoCl_2)、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) などを使用できるのは言うまでもない。

【0058】

上記各実施例では、アルゴン雰囲気のアーク炉で溶解後、粉碎して準備した合金粒子について示したが、この合金粒子よりも焼結し易いガスアトマイズ法により作製した合金粒子や、ロール急冷法等により作製した合金粒子でも同様の効果が得られた。

【0059】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明に係る水素吸蔵合金及びその製造方法によれば、合金表面の活性を維持することができると共に、合金粒子間の導電性が向上する。この合金を用いて電極を構成し、ニッケル・水素蓄電池の負極に用いることにより、初期放電容量と高率放電容量が増大するものであり、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の水素吸蔵合金の説明図である。

【図2】

アルカリ蓄電池の模式的断面図である。

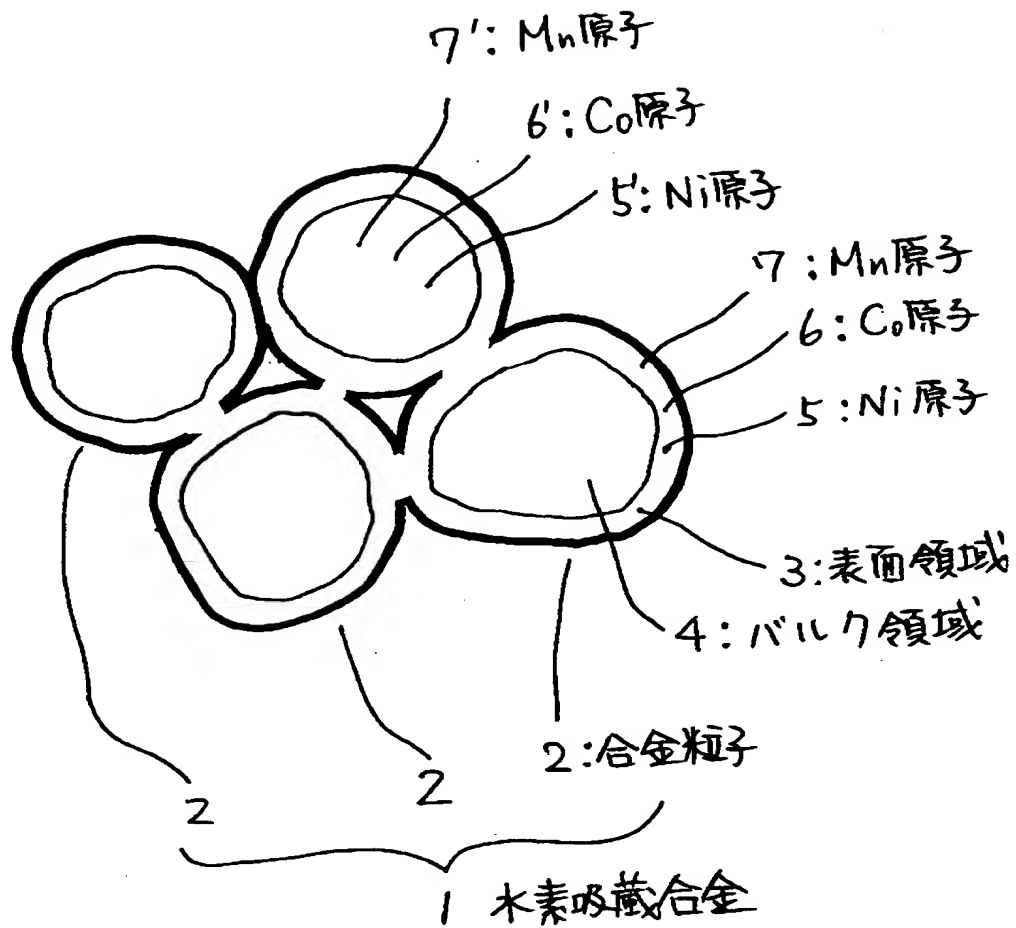
【符号の説明】

- 1 水素吸蔵合金
- 2 合金粒子
- 3 表面領域
- 4 バルク領域
- 5 マンガン原子
- 6 ニッケル原子
- 7 コバルト原子
- 11 正極

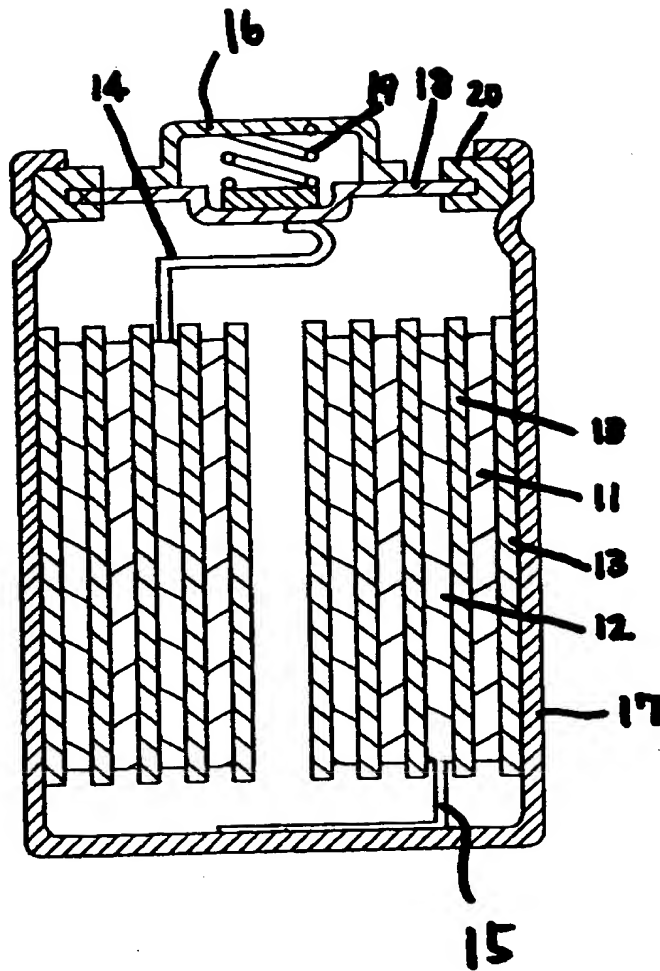
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 正極リード
- 15 負極リード
- 16 正極外部端子
- 17 負極缶
- 18 封口蓋
- 19 コイルスプリング
- 20 パッキング

【書類名】 図面

【図1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極に使用される水素吸蔵合金の初期放電容量及び高率放電容量の向上を図る。

【解決手段】 CaCu_5 型結晶構造を有し、組成式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-z}$ [式中MはAlまたはCu、 x はNiの組成比率であって $3.0 \leq x \leq 5.2$ 、 y はCoの組成比率であって $0 \leq y \leq 1.2$ 、 z はMnの組成比率であって $0.1 \leq z \leq 0.9$ 、且つ $4.4 \leq x+y+z \leq 5.4$]で表される水素吸蔵合金であって、その表面から80nmまでであって焼結によって形成された表面領域と、その表面領域に被覆されたバルク領域からなり、表面領域での組成比率の和を a 、バルク領域での組成比率の和を b とした場合、 $a/b \geq 1.2$ となる関係を有する。

図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100076794

【住所又は居所】 群馬県邑楽郡大泉町坂田一丁目1番1号 三洋電機
株式会社 情報通信事業本部

【氏名又は名称】 安富 耕二

【選任した代理人】

【識別番号】 100107906

【住所又は居所】 群馬県邑楽郡大泉町坂田一丁目1番1号 三洋電機
株式会社 半導体事業本部 事業推進統括部 知的
財産部

【氏名又は名称】 須藤 克彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社